

(C) WPI/Derwent

AN - 1992-353590 [43]

A - [001] 014 02& 038 040 05& 07& 075 08& 08- 081 09& 10- 106 143 144 15&
 151 155 163 166 167 169 170 171 173 174 18- 239 262 27- 278 279 280
 282 283 29- 293 329 344 345 353 381 392 456 457 461 476 50& 516 523
 532 536 541 633 652 689 693

AP - JP19910018107 19910208 JP19910018107 19910208; [Previous Publ.
 J04255753]

CPY - MITU

DC - A23 A92

DR - 1644-U

FS - CPI

IC - C08G63/183 ; C08G63/199 ; C08K5/00 ; C08K5/09 ; C08K5/12 ; C08K5/3415 ;
 C08L67/02

KS - 0004 0015 0016 0031 0037 0038 0073 0148 0160 0184 0218 0226 1291 1319
 1323 1333 1384 1462 1464 2043 2046 2049 2050 2051 2064 2148 2150 2151
 2268 2330 2461 2465 2545 2572 2595 2602 2780 2781 3089 3178

MC - A05-E04B A05-E05 A07-A03A A08-A03 A12-P06A

PA - (MITU) MITSUBISHI KASEI CORP

PN - JP4255753 A 19920910 DW199243 C08L67/02 011pp

- JP2864760B2 B2 19990308 DW199915 C08L67/02 011pp

PR - JP19910018107 19910208

XA - C1992-156947

XIC - C08G-063/183 ; C08G-063/199 ; C08K-005/00 ; C08K-005/09 ; C08K-005/12 ;
 C08K-005/3415 ; C08L-067/02

AB - J04255753 Polyester resin(s) composition(s) (I) comprising (a) and (b)

is new. (a) = polyester resin(s) composition (II) comprising
 dicarboxylic acid unit(s) (III) contg. terephthalic acid unit (IIIb)
 20-100 mol.% and naphthalenedicarboxylic acid(s) unit(s) (IIIb) 0-80
 mol.% and having content of (IIIa) and (IIIb) in (III) above 80 mol.%,
 and diol(s) unit(s) (IV) comprising 1,4-cyclohexanedimethanol (IVa)
 21-100 mol.% and 1,4-butanediol (IVb) 0-79 mol.%, content of (IVa) and
 (IVb) in (V) above 80 mol.%, (b) at least one of
 naphthalenetetracarboxylic acids (Va), (di)anhydride(s) (Vb),
 imide(s) (Vc) or ester(s) (Vd), is amt. enough to block UV.

- Polyester resin compsn. (VI) is prepd. by kneading (I) and
 polyethylene terephthalate (VIII). Polyester blow bottle is prepd.
 from (VI) by prepn. of preform by injection moulding or extrusion
 moulding and biaxially stretching blow moulding of preform.

- (III) is pref. dicarboxylic acids compsn. contg. (IIIa) and
 ring-substd. cpd(s) opt. 90-100% and (IIIb) 0-50 mol.% and being
 content of (IIIa) and (IIIb) in (III) above 80 mol.%, (IV) contains
 (IVa) above 40 mol.% being content of (IVa) and (IVb) in (IV) above 95
 mol.%, (Va) and its deriv(s) are pref. naphthalene-1,4,5,8-tetracarbo
 xylic acid, dianhydride, diimides, tetraesters.

- (II) is prepd. by reaction of mixt. comprising dimethyl terephthalate
 and (Vd) with (IV), or by reaction of mixt. of terephthalic acid,
 naphthalenedicarboxylic acid(s) and (Va) with (IV) in presence of
 catalyst e.g. cpd(s) of titanium, antimony, germanium or zinc etc.
 (VI) is prepd. by kneading (I) and (VII) at 260-330 deg.C (pref.
 270-320 deg.C).

- USE/ADVANTAGE - (I) is used as component of (VI), (VI) is used as
 material for preparation of transparent and UV blocking blow bottle,
 which is used to store liq. seasoning, drinks etc. (VI) is quite
 stable, component(s) of (VI) is not dissolved in liquid seasoning etc,
 materials can be stored without deteriora(Dwg.0/0)

(C) WPI/Derwent

IW - POLYESTER RESIN COMPOSITION CONTAIN NAPHTHALENE TETRA CARBOXYLIC ACID
ULTRAVIOLET ABSORB USEFUL MATERIAL PREPARATION TRANSPARENT ULTRAVIOLET

ABSORB BOTTLE

IKW - POLYESTER RESIN COMPOSITION CONTAIN NAPHTHALENE TETRA CARBOXYLIC ACID

ULTRAVIOLET ABSORB USEFUL MATERIAL PREPARATION TRANSPARENT ULTRAVIOLET

ABSORB BOTTLE

NC - 001

OPD - 1991-02-08

ORD - 1992-09-10

PAW - (MITU) MITSUBISHI KASEI CORP

TI - Polyester resin compsn. - contains naphthalene-tetra-carboxylic
acid(s), as UV absorbent, useful as material for prepn. of
transparent, UV absorbing bottle etc.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-255753

(43) 公開日 平成4年(1992)9月10日

| (51) Int.Cl. ³ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|----------|-----|--------|
| C 0 8 L 67/02 | | | | |
| C 0 8 G 63/183 | NNB | 7211-4 J | | |
| 63/199 | NNC | 7211-4 J | | |
| C 0 8 K 5/09 | | | | |
| 5/12 | K J V | 7167-4 J | | |

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平3-18107

(22) 出願日 平成3年(1991)2月8日

(71) 出願人 000005968

三菱化成株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 平原 拓治

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三
菱化成株式会社総合研究所内

(72) 発明者 中村 隆

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三
菱化成株式会社総合研究所内

(72) 発明者 古野 由佳

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三
菱化成株式会社総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 一 (外1名)

(54) 【発明の名称】 ポリエステル樹脂組成物

(57) 【要約】

【構成】 ジカルボン酸の主成分がテレフタル酸残基、ジオール成分の主成分が1, 4-シクロヘキサジメタノール残基および1, 4-ブタンジオール残基であるポリエステル樹脂に、ナフタレンテトラカルボン酸またはその誘導体を添加して成るポリエステル樹脂組成物。主にPET樹脂とブレンドして成形体とする。

【効果】 耐熱ボトルのような特殊成形条件においても、紫外線遮断性及び透明性に優れた成形体を得ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジカルボン酸成分として80モル%以上のテレフタル酸残基、ジオール成分として21~100モル%の1, 4-シクロヘキサジメタノール残基および0~79モル%の1, 4-ブタンジオール残基を構成成分とし、かつ、両残基の総量が80モル%以上であるポリエステル樹脂に、ナフタレンテトラカルボン酸またはその酸無水物、イミドもしくはエステル少なくとも1種を紫外線遮断に有効な量含有して成るポリエステル樹脂組成物。

【請求項2】 ジカルボン酸成分として20~99.5モル%のテレフタル酸残基および0.5~80モル%のナフタレンジカルボン酸残基を構成成分とし、かつ、両残基の総量が80モル%以上であり、一方、ジオール成分として21~100モル%の1, 4-シクロヘキサジメタノール残基および0~79モル%の1, 4-ブタンジオール残基を構成成分とし、かつ、両残基の総量が80モル%以上であるポリエステル樹脂に、ナフタレンテトラカルボン酸またはその酸無水物、イミドもしくはエステル少なくとも1種を紫外線遮断に有効な量含有して成るポリエステル樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1ないし請求項2のポリエステル樹脂組成物とポリエチレンテレフタレート樹脂とを配合し、溶融混練して成るポリエステル樹脂組成物。

【請求項4】 請求項3に記載のポリエステル樹脂組成物を射出成形または押出成形によってプリフォームを成形した後、二軸延伸ブロー成形して成るポリエステル製中空容器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は紫外線遮断性に優れ、かつ透明性を有する成形体を提供するポリエステル樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリエチレンテレフタレート（以下「PET」と略することがある。）で代表されるポリエステルは優れた機械的性質および化学的性質のため、広く容器、フィルムなどに使用されている。しかしながら、これらのポリエステル容器およびフィルムは、320nm程度までの短波長側の紫外線遮断性には極めて優れているが、それ以上の長波長側の紫外線、可視光線は、ほとんど透過させてしまう。このようなポリエステル容器に、液体調味料、飲料などを充填し、長期保存した場合、徐々に内容物の劣化、例えば、色、味、香りに微妙な変化を起こすことが多く、その劣化原因として光、とりわけ紫外線が問題となることが多い。

【0003】 そこで、当該業界では、一般的には、ポリエステル製品中に紫外線吸収剤を添加使用している。しかしながら、従来の紫外線吸収剤は、一般に高価であり、しかも、その付与工程が煩雑である。更に、これら

は、一般に昇華性が大きく、また、熱安定性に劣るものも多いため、その付与工程や成形加工時に、しばしばトラブルを起こしたり、また食品容器や包装に使用した場合には、内容物への移行の恐れもあり、必ずしも好ましくない。

【0004】 本発明者等は、上記の問題点を解決すべく、鋭意検討を続け、かかる目的に合致したポリエステル樹脂組成物として、PETを主体とする熱可塑性ポリエステル樹脂に、ナフタレンテトラカルボン酸またはその誘導体を添加するか、もしくは、これとナフタレンジカルボン酸またはその誘導体を併用、添加することで、360nm以上の波長の紫外線をも十分に遮断し得るポリエステル樹脂組成物の発明に到達した（特開昭63-225650号）。

【0005】 しかしながら、かかる組成物から成る容器、フィルムなどの成形体は、紫外線遮断性は十分に認められるものの、黄色に着色する傾向が強く、無色透明な飲料、酒などの内容物の包材としては、なお満足できるものではなかった。更に、本発明者等は、上記の組成物における問題点を検討した結果、PET樹脂に、ナフタレンテトラカルボン酸またはその誘導体、もしくは、これとナフタレンジカルボン酸またはその誘導体を併用、添加して成るポリブチレンテレフタレート樹脂組成物を配合し、得られるポリエステル樹脂組成物を成形することを特徴とするポリエステル樹脂成形体の製造方法の発明に到達した（特開平1-154156号）。かかる製造方法により成形されたポリエステル樹脂成形体は、紫外線遮断性や無色性に優れており、一般的な成形条件では透明性についてもほぼ問題が解決された。

【0006】 しかしながら、近年のポリエステル製品の多様化、高性能化に伴い、実施頻度が増加している特殊な成形条件、例えば、耐熱ボトルを成形するための成形条件では、結晶化に基づくヘーズ（濁り）が発生しやすく、透明性を維持するためには生産性を損ない、ポリエステル樹脂組成物として必ずしも、十分に満足できるものではない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、上述の問題点を解決し、耐熱ボトルを成形するような特殊な成形条件においても十分な紫外線遮断性、透明性を維持した成形体を容易に製造することができるポリエステル樹脂組成物を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、上記の目的を達成するために鋭意検討した結果、ジオール成分として1, 4-シクロヘキサジメタノール残基と1, 4-ブタンジオール残基を主要な構成成分とした特定のポリエステル樹脂に、ナフタレンテトラカルボン酸またはその誘導体を添加して成るポリエステル樹脂組成物が、360nm以上の波長の紫外線をも十分に遮断し、耐熱

ボトルを成形するような特殊な成形条件においても生産性を損なうことなく、透明性を維持した成形体を提供しうる原料となることを見出し、本発明に到達した。

【0009】すなわち本発明の要旨は、ジカルボン酸成分として80モル%以上のテレフタル酸残基、ジオール成分として21~100モル%の1,4-シクロヘキサジメタノール残基および0~79モル%の1,4-ブタンジオール残基を構成成分とし、かつ、両残基の総量が80モル%以上であるポリエステル樹脂に、ナフタレンテトラカルボン酸またはその酸無水物、イミドもしくはエステル¹⁰の少なくとも1種を紫外線遮断に有効な量含有して成るポリエステル樹脂組成物に存する。

【0010】以下、本発明を詳細に説明する。本発明で用いられるポリエステル樹脂のジオール成分は、21~100モル%の1,4-シクロヘキサジメタノール残基および0~79モル%の1,4-ブタンジオール残基を構成成分とし、かつ、両残基の総量が80モル%以上含むものである。また、好ましくは1,4-シクロヘキサジメタノール残基が30モル%以上、特に好ましくは40モル%以上である。更に両残基の総量について²⁰は、好ましくは90モル%以上、特に好ましくは95モル%以上である。かかる範囲以外では、本発明の特徴である特殊成形時における透明性の維持が難しくなるので好ましくない。

【0011】1,4-シクロヘキサジメタノール残基のトランス/シス比は、重量比で、通常20/80~95/5、好ましくは30/70~80/20である。トランス分率が20重量%より少ないと、ポリエステル樹脂の結晶化開始温度を高くする効果が十分でなく、95重量%よりも多いと、得られたポリエステル樹脂の、ポリエチレンテレフタレートなどの樹脂に対する相溶性が³⁰悪くなる傾向を有する。また、上述の2つのジオール成分の他、全ジオール成分の20モル%未満であれば、1,2-,1,3-または2,3-ブタンジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコールのような脂肪族グリコール、2,2-ビス(4'-β-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、ビス(4'-β-ヒドロキシエトキシフェニル)スルホ⁴⁰ンのようなビスフェノール誘導体、更には、一般式Hⁿ-[(C11₂)O]_m-H(式中nは、1≤n≤6の整数、mは、m≥4の整数)示されるようなポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどを共重合し、対応ジオール成分を含有させることができる。

【0012】本発明で用いられるポリエステル樹脂のジカルボン酸成分としては、80モル%以上、好ましくは90モル%以上のテレフタル酸残基を構成成分とするものである。かかる構成成分を得るためには、テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体を原料とし、具体的には、テレフタル酸、2-クロルテレフタル酸や2-メ⁵⁰

トキシテレフタル酸などの核置換体、または、テレフタル酸ジメチルやテレフタル酸ジエチルなどのエステル体、更にはテレフタル酸ジクロライドなどのテレフタル酸ハロゲン化物、などのようにジオール成分と反応するものが使用される。

【0013】また、全ジカルボン酸成分の20モル%未満であれば、テレフタル酸以外のジカルボン酸成分として、イソフタル酸、フタル酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸などの芳香族ジカルボン酸の核水添化合物である脂環族ジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸などの脂肪族ジカルボン酸、フマル酸、4-カルボキシ桂皮酸などの不飽和ジカルボン酸、およびこれらのエステル形成性誘導体、を共重合し、対応するジカルボン酸残基を含有させることができる。

【0014】更に、例外的に、後でも詳述するナフタレンジカルボン酸及びそのエステル形成性誘導体をジカルボン酸成分の原料として用いた場合については、該対応ジカルボン酸成分を多く含有させることができる。すな²⁰わち、ジカルボン酸成分として、20~99.5モル%のテレフタル酸残基および0.5~80モル%のナフタレンジカルボン酸残基を構成成分とし、かつ、両残基の総量が80モル%以上であるポリエステル樹脂も使用できる。

【0015】その他、本発明で用いられるポリエステル樹脂の共重合成分として、少量のヒドロキシ安息香酸などのオキシ酸成分、また、ポリエステルが実質的に線状を維持する限り、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸などの3官能以上の多官能化合物、o-ベンゾイル安息香酸のような単官能化合物も使用することが可能である。本発明で用いられるポリエステル樹脂は、公知の任意の重合方法で製造することができる。例えば、テレフタル酸と1,4-シクロヘキサジメタノールおよび/または1,4-ブタンジオールを用いて、直接エステル化反応後、減圧下重縮合反応させる方法がある。あるいは、テレフタル酸のエステル誘導体、例えばテレフタル酸ジメチルエステルと、1,4-シクロヘキサジメタノールおよび/または1,4-ブタンジオールを用いて、エステル交換反応を行った後、減圧下重縮合反応させる方法がある。必要に応じて、更に、高真空下または不活性気体流通下で、固相重合を行い、高重合度化、低テトラヒドロフラン化、低オリゴマー化したり、あるいは、キシレンやクロロホルムによる溶剤抽出などの後処理を加えることもできる。

【0016】かかるポリエステル樹脂の製造においては、エステル化触媒、エステル交換触媒、重縮合触媒、安定剤などを使用することが好ましい。エステル交換触媒としては、公知の化合物、例えばチタン、カルシウ⁵⁰

5

ム、マンガン、亜鉛、ナトリウムおよびリチウム等の化合物の一種以上を用いることができるが、反応性、色調の観点からチタンおよび亜鉛化合物が特に好ましい。重縮合触媒としては、公知のチタン、アンチモン、ゲルマニウム、亜鉛、錳およびコバルト等の化合物の一種以上を用いることができるが、好ましくはチタン、アンチモン、ゲルマニウムおよび亜鉛化合物が用いられる。

【0017】本発明で用いられるポリエステル樹脂は極限粘度が0.5以上のものが好ましく、更に好ましくは0.7以上のものが使用される。ポリエステルの粘度は例えば中空成形体を製造する場合、特に成形法との関係で重要である。特に押出ブロー成形により実質的に無配向の中空成形体を得る場合はドローダウン防止のため、ブロー成形体の容量に依存するが、熔融ポリエステルの流動性をある水準以上に保持する必要がある。一般には0.8以上、好ましくは1.0以上の極限粘度を有するものが使用される。また、延伸中空成形、シート化後、一軸または二軸延伸してフィルムを得る押出成形法や種々の形態の成形品を得る射出成形法では、押出吹込成形法の場合に比べて比較的低粘度のポリマーも使用でき、一般には極限粘度が0.5以上、好ましくは0.7以上のものが使用されるが、成形品の要求物性次第では、更に高粘度のものも使用される。

【0018】本発明のポリエステル樹脂に紫外線吸収剤として含有させる化合物は、ナフタレンテトラカルボン酸骨格を有する化合物であって、具体的にはナフタレンテトラカルボン酸、またはその酸一無水物、酸二無水物、イミド、エステルなどである。ナフタレンテトラカルボン酸としては、ナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸、ナフタレン-1, 3, 5, 7-テトラカルボン酸、あるいは同様にナフタレン-1, 2, 5, 6-、2, 3, 6, 7-、1, 3, 6, 8-さらに1, 4, 6, 7-、1, 2, 4, 5-、1, 3, 4, 5-、1, 1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸などが挙げられ、隣接位にカルボン酸基のある場合には、酸無水物となってもよい。これらのうちナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸またはその酸無水物が好ましい。

【0019】ナフタレンテトラカルボン酸エステルとしては、各種のエステルが使用されるが、メチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキルエステルが好ましい。たとえば、ナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸テトラメチルエステル、ナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸テトラエチルエステル、ナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸テトラプロピルエステル、ナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸テトラブチルエステル、ナフタレン-1, 3, 5, 7-テトラカルボン酸テトラメチルエステル、ナフタレン-1, 3, 6, 8-テトラカルボン酸テトラメチルエステルなどが挙げられる。

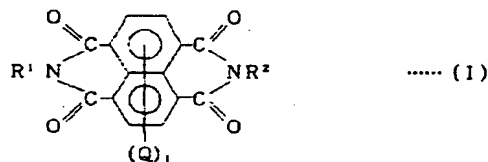
6

【0020】更に、ナフタレンテトラカルボン酸1, 8-無水-3, 6-ジメチルエステルのように、無水物環とエステル結合の両者を有する化合物も使用することができる。イミド化合物としては、ナフタレンテトラカルボン酸のイミド化合物であれば使用可能であり、例えば、ナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸またはこの酸誘導体とアンモニアやグリシン、アラニン、バリン、アミノ酪酸、アミノ吉草酸、アミノカプロン酸、アミノウンデカン酸、アミノドデカン酸等の脂肪酸アミノカルボン酸またはそのエステル、アミノアルコール類、o-, m-, またはp-アミノ安息香酸またはそのエステルなどの芳香族アミノカルボン酸類、またはジアミン類との反応で製造することができる。イミド化合物、特にジイミド化合物は前記のテトラカルボン酸、その酸無水物あるいはエステル化合物に比べ耐熱性に優れるので特に好ましい。

【0021】ジイミド化合物として好ましいものはナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸のジイミド化合物であり、下記一般式(1)

【0022】

【化1】



【0023】(1)式中、R¹、R²は同一でも異なってもよく、水素、ハロゲン、ヒドロキシル基または置換されていてもよいアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラールキル基もしくはアルキルアラールキル基を示し、Qはハロゲン、ヒドロキシル基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシル基、スルホン酸基もしくはその塩、置換されていてもよいアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アリール基、アラールキル基もしくはアルキルアラールキル基を示し、1は0~4の整数である。)で示される化合物である。一般式(1)中のR¹、R²およびQのアルキル基としては炭素数1~15のもの、アルケニル基としては炭素数2~15のもの、アリール基としては炭素数6~15のもの、アラールキル基としては炭素数7~15のもの、アルキルアラールキル基としては炭素数8~20のものが通常用いられる。

【0024】具体的には、N, N'-ビス(カルボキシメチル)-ナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボンジイミド、

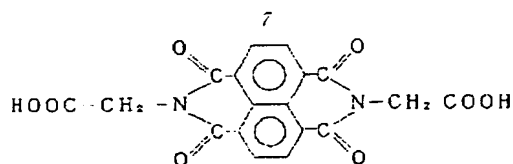
【0025】

【化2】

50

(5)

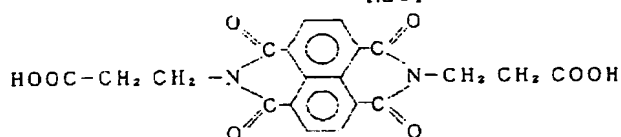
特開平4-255753



8
* [0026] N, N'-ビス (γ-カルボキシエチル) -ナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボキシジミド、

[0027]

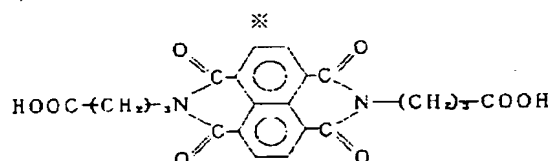
[化3]



[0028] N, N'-ビス (γ-カルボキシプロピル) -ナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボキシジミド、

※ [0029]

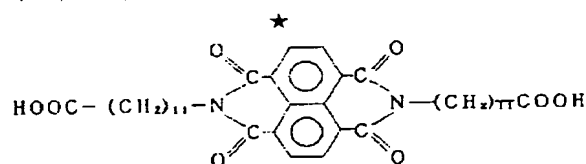
[化4]



[0030] N, N'-ビス (11-カルボキシウンデシル) -ナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボキシジミド、

★ [0031]

[化5]



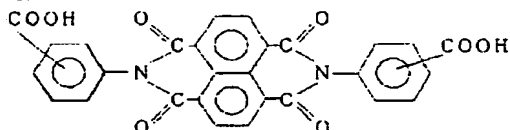
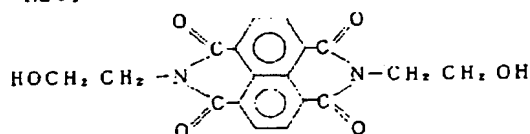
[0032] N, N'-ビス (β-ヒドロキシエチル) -ナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボキシジミド、

[0037]

[化8]

[0033]

[化6]



[0038] N, N'-ビス (カルボキシトリル) -ナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボキシジミド、

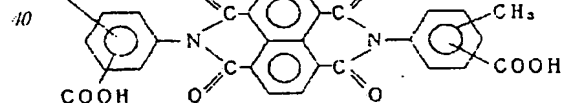
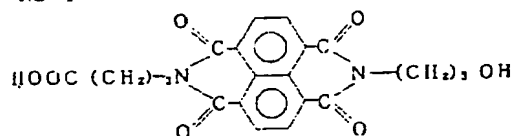
[0039]

[化9]

[0034] N, N'-ビス (γ-ヒドロキプロピル) -ナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボキシジミド、

[0035]

[化7]



[0040] および、これらのエステル形成性機能的誘導体、例えば、N, N'-ビス (エトキシカルボニルフェニル) -ナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボキシジミド、

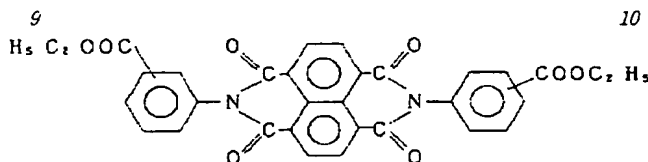
[0041]

[化10]

[0036] N, N'-ビス (o-, m-またはp-カルボキシフェニル) -ナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボキシジミド、

(6)

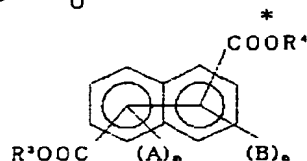
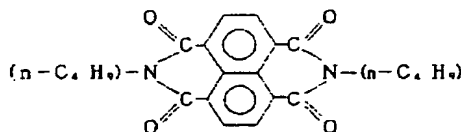
特開平4-255753



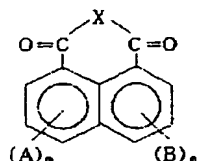
【0042】更には、N, N'-ビス-n-ブチル-ナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボキシジミド、

【0043】

【化11】



..... (II)



..... (III)

【0047】((II))、(III) 式中、XはOまたはNR⁵であり、NR⁵は前記R¹、R²と同義である。R³、R⁴は同一または異なってもよく、水素、ハロゲンまたは置換されていてもよいアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基もしくはアルキルアラルキル基を示す。A、Bは同一または異なってもよく、ハロゲン、ヒドロキシル基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、スルホン酸基もしくはその金属塩、カルボキシル基、置換されていてもよいアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基もしくはアルキルアラルキル基を示し、m、nは0~3の整数であり、m+nは0~6である。また、-C(=O)-X-C(=O)-の酸無水物またはイミド基は、ナフタレン環の1, 8位、2, 3位または3, 4位のいずれかで環を形成する。) これらの化合物としては、2, 3-ナフタレンジカルボン酸のようなジカルボン酸構造異性体、そのエステル、またはその酸無水物およびこれらのハロゲン、ヒドロキシル基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、スルホン酸基もしくはその金属塩やカルボキシル基による核置換体およびこれらのナフタレンジカルボ

*【0044】のようにエステル形成性官能基を持たないジイミド、などが挙げられる。

【0045】また、本発明においては、紫外線遮断効果を更に一層効果的に発現するために、下記一般式 (II) または (III) で示されるナフタレンジカルボン酸または、その誘導体を併用するのが好ましい。

【0046】

【化12】

ン酸と、アンモニア、アミン類、アミノカルボン酸類、アミノアルコール類との反応で製造されるイミド類が挙げられる。

【0048】具体的には、2, 3-置換体を代表例として記述すると、ナフタレン-2, 3-ジカルボン酸およびそのジメチル、ジエチル、ジプロピル、ジブチルエステル、ナフタレン-2, 3-ジカルボン酸無水物、ナフタレン-2, 3-ジカルボキシイミド、ナフタレン-2, 3-ジカルボキシー(α-カルボキシメチル)イミド、同様の-(β-カルボキシエチル)イミド、-(o-(m-またはp-)カルボキシフェニル)イミド、-(α-ブロモメチル)イミド、-(α-ヒドロキシメチル)イミドなどのナフタレン-2, 3-ジカルボン酸およびその誘導体が挙げられる。更に、その1, 4-, 1, 5-, 1, 8-2, 6-, 2, 7-構造異性体、更には、これらのヒドロキシル、クロロ、ブromo、メトキシ、エトキシ、シアノ、アミノ、ニトロ、スルホニルまたはカルボキシル基による1以上6以下の核置換体などが挙げられ、併用効果を発現するためにはナフタレンジカルボン酸骨格を有することが重要である。

【0049】特に好ましいナフタレンジカルボン酸系化

合物は、ナフタレン-2, 6-ジカルボン酸、ナフタレン-2, 7-ジカルボン酸、ナフタレン-2, 3-ジカルボン酸、ナフタレン-1, 4-ジカルボン酸またはこれらのジカルボン酸のエステル、特に低級アルキルエステルである。上述のようなナフタレントラカルボン酸骨格化合物やナフタレンジカルボン酸骨格化合物は、本発明で用いられるポリエステル樹脂の製造のいかなる段階においても添加できるし、あるいは製造後のポリエステル樹脂とドライブレンドしても同様に、紫外線遮断効果を発現することができるが、食品、飲料等の容器、シート、フィルムとして使用する際、内容物への溶出などを考慮すると、該ポリエステル樹脂製造の反応槽に直接添加し、ポリマー鎖に結合させておくのが最も好ましい。

【0050】ナフタレントラカルボン酸またはその誘導体の、本発明のポリエステル樹脂への添加量としては、通常0.01重量%以上、50重量%以下である。0.01重量%より少ないときは、紫外線遮断性が、十分発揮できない。また、50重量%を越えて使用した場合には、本発明のポリエステル樹脂組成物の融点が高くなりすぎるなどにより、樹脂製造時、あるいは樹脂成形体の成形時にトラブルの原因となる。更に、好ましい添加量は0.05～30重量%、特に好ましくは0.05～20重量%である。また、後述のように、本発明のポリエステル樹脂をPET樹脂と配合して用いる場合は、配合し、更に成形した後の最終使用形態における添加量が上記の範囲になるようにする必要がある。

【0051】ナフタレンジカルボン酸またはその誘導体を必要に応じ用いる場合には、ポリエステル樹脂の酸成分として0.5～80モル%、好ましくは1～50モル%の量を用いる。0.5モル%より少ないときは、最終使用形態における紫外線遮断性の改良が、十分発揮できない。80モル%を越えて使用した場合には、ポリエステル樹脂組成物の融点が高くなりすぎるなどにより、樹脂製造時、あるいは樹脂成形体の成形時にトラブルの原因となる。

【0052】また、本発明のポリエステル樹脂では、PET樹脂において、従来から公知の添加剤、例えば、安定剤、離型剤、帯電防止剤、分散剤や染料などの着色剤を本発明のポリエステル樹脂製造時のいずれの段階で添加したものでもよい。本発明で好ましい染料としては、酸化チタン、カーボンブラック、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、群青、コバルトブルー、チタンエロー、赤色酸化鉄、焼アンバー、黄色酸化鉄や、多環系を中心とした耐熱性油溶性染料、具体的には、ペリノン系、キノフタロン系、アンスラピリドン系、アンスラキノン系等の骨格を有する油溶性染料が挙げられるがポリエステル官能基と反応してポリエステル鎖に結合する構造を持ったものが特に好ましく、またポリエステルとの相溶性がよく、樹脂の製造および加工温

度においても十分な耐熱安定性、色調安定性を示し、かつ食品等の包装容器として使用する場合には、安全衛生上、何ら問題のない染料料を選択して添加する。

【0053】以上説明してきたポリエステル樹脂と添加物とから本発明のポリエステル樹脂組成物が得られる。そして、一般的使用においては、PET樹脂等の他の有用なポリエステル樹脂と配合、熔融混練後、目的とするポリエステル樹脂成形体に成形される。本発明のポリエステル樹脂組成物(A)とPET樹脂(B)は、配合、熔融混練し、ポリエステル樹脂組成物(C)とする。また、特に好ましくは、樹脂組成物(C)を、再度PET樹脂と配合、熔融混練する方法が用いられる。該方法により、ポリエステル樹脂組成物(C)の相溶性が更に改善し、成形時のヘーズの発生抑制効果が発揮される。

【0054】また、最終的に成形を行うポリエステル樹脂組成物(C)中のポリエステル樹脂組成物(A)の割合は、通常0.1～50重量%、好ましくは0.5～20重量%である。(A)が50重量%より多くなると、成形品の透明性が低下してしまうし、0.1重量%よりも少ないと、紫外線遮断効果が期待できなくなり好ましくない。また、熔融混練の温度は通常260～330℃、好ましくは270～320℃である。熔融混練する温度が、260℃より低いと、ポリエステル樹脂(A)とPET樹脂(B)とのエステル交換が不十分なために相溶性の改良が十分でなく、330℃より高いと熱分解による分子量の低下と着色が起こり、好ましくない。

【0055】熔融混練の方法は、公知の技術および装置が利用できる。具体的には、一軸押出機、二軸混練押出機や攪拌翼付きの熔融重合装置などが使用できる。PET樹脂(B)は、ポリエチレングリコールについて従来から公知の任意の重合方法で製造することができる。例えば、テレフタル酸とエチレングリコールを用いて直接エステル化反応を行うかまたは、テレフタル酸ジメチルのようなテレフタル酸の低級アルキルエステルとエチレングリコールを用いてエステル交換反応を行い、その後、得られた反応物を更に重縮合することで得られる。

【0056】PET樹脂(B)の極限粘度は、0.5以上、好ましくは0.7以上のものが使用され、成形品の要求物性次第では、更に高粘度のものも使用され、必要ならば固相重合されたものが使用される。また、PET樹脂(B)は離型剤、帯電防止剤、分散剤、染料あるいはスリッパリー剤などの潤滑剤を添加したものでもよい。あるいは、エステル化、エステル交換または重合反応時に系内で反応させたPET樹脂に折出させた形の添加剤でもよい。これらの添加剤は、高濃度化し、マスターバッチとして使用してもよい。

【0057】かくして得られたポリエステル樹脂組成物(C)は、常法の手法で成形して成形品とされる。その際、ポリエステルにおいて、一般的に使用される熔融成

形法のすべてが適用可能である。具体的には、例えば、射出成形、押出成形によってプリフォームを成形した後、再加熱して、ホットバリソン法あるいはコールドバリソン法などの二軸延伸ブロー成形することにより、紫外線遮断性、気体遮断性、強じん性、耐薬品性に優れるとともに、高感感のあるガラス様の透明性を有した中空成形体を得ることができる。また、押出成形によりシート化した後、一軸または二軸延伸フィルムあるいは他の樹脂との積層フィルムとすることができる。その他射出成形によって種々の形状の成形品としても使用できる。

【0058】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明する。なお、実施例中「部」は「重量部」を意味する。本実施例中で使用した種々の測定法を以下に示す。

・極限粘度

フェノール/テトラクロロエタン（50/50重量比）混合溶媒中、30℃、1.0g/dlの濃度で測定した溶液粘度から、ポリエチレンテレフタレートについて既知の換算式を用いて求めた値を、極限粘度とした。

【0059】・ポリエステル樹脂中のグリコール成分の成分比

日本電子（株）JNM-GX270 FT-NMR スペクトロメーターを用いて測定した。

・紫外線透過率

島津製作所（株）UV-3100S UV-VIS-NIRレコーディングスペクトロフォトメーターを用いて測定した。

【0060】・ヘーズ（濁り度）

日本電色工業（株）NDH-20D デジタルヘーズメーターを用いて測定した。耐熱ボトル成形時の生産性の評価は、以下の方法で行った。耐熱ボトルを、二軸延伸ブロー成形の実生産機で成形する際、生産性を高めるために、プリフォームの予熱温度をより高く設定し、短時間で昇温する。そのため、結晶化速度の速い樹脂、および結晶化温度の低い樹脂は、結晶化によるヘーズを発生しやすい。

【0061】試験機においては、二軸延伸ブロー成形の際、プリフォームの予熱時間を、最適予熱時間から長時間側へ変化させることでプリフォームの温度を高くすることにより、ブロー成形後のボトル胴部のヘーズが高くなる傾向にある。この傾向は、実生産機での、プリフォームの加熱温度を高くしたときの傾向と同じである。それゆえ、評価方法として、評価しようとする樹脂、または樹脂の配合物を東芝機械（株）製射出成形機IS-60Bを用いてプリフォームとし、このプリフォームを自製の二軸延伸ブロー成形機でブロー成形して、内容積1.5Lのボトルとするが、このとき、プリフォームの予熱時間を、長時間側へ変化させたときのボトルヘーズの高くなる程度を比較することで、生産性の改良効果を判断した。

【0062】実施例1

テレフタル酸ジメチル3345部、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル465部、N,N'-ビス（4-エトキシカルボニルフェニル）-ナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボキシジイミド186部、1,4-ブタンジオール2600部、1,4-シクロヘキサジメタノール（トランス/シス比=50/50）1500部、テトラブチルチタネート4部を反応器に計量し、150℃に昇温した。反応生成メタノールを系外へ留出させながら、210℃まで徐々に昇温し、計2.5時間、エステル交換反応を行った。引続き、漸次昇温、減圧しつつ、最終的に245℃、1 Torrとし、計3時間の重縮合反応を行った。反応終了後のポリエステル樹脂は、ストランドとして水中に抜き出し、カッティングして、ペレットとして回収した。得られたポリエステル樹脂の極限粘度は、0.81であった。また、1,4-シクロヘキサジメタノール残基と1,4-ブタンジオール残基のモル比は38mol%/62mol%であった。

【0063】この樹脂ペレットを130℃で5時間、結晶化および乾燥した後、170℃、10時間、空素流通下で固相重合を行った。得られた固相重合樹脂の極限粘度は0.90であった。この固相重合ペレット1部に対し、30部の割合でブロー用PET樹脂（RT-543H、日本ユニベット（株）製）を配合し、射出成形機でプリフォーム成形した。このプリフォームを二軸延伸ブロー成形機でブロー成形し、内容積1.5Lのボトルとした。ブロー成形の際のプリフォームの予熱時間を変更させたときのボトルのヘーズを測定した結果を表1に示す。表1の結果、65秒の加熱時間を例にとると、実施例1のボトルヘーズは、比較例に比べ、明らかに改良されている。また、適正な予熱時間（60秒）でブロー成形したボトルは、無色透明であり、着色は認められなかった。また、ボトル胴体部の肉厚350μmの370および380nm波長における光線透過率は、各々0.1%、0.0%と良好な紫外線遮断性を示した。

【0064】実施例2

N,N'-ビス（4-エトキシカルボニルフェニル）-ナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボキシジイミド186部の代わりに、N,N'-ビス（カルボキシメチル）-ナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボキシジイミド126部を用いた以外は、実施例1と同様に操作して、1.5Lのボトルを得た。このボトルのヘーズを、表1に示す。また、適正な予熱時間（60秒）でブロー成形したボトルは、実施例1と同様に良好な物性を示した。

【0065】実施例3

N,N'-ビス（4-エトキシカルボニルフェニル）-ナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボキシジイミド186部の代わりに、N,N'-ビス（11-カルボ

キシウンデシル) -ナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボキシジミド219部を用いた以外は、実施例1と同様に操作して、1.5Lのボトルを得た。このボトルのヘーズを、表1に示す。また、適正な予熱時間(60秒)でブロー成形したボトルは、実施例1と同様に良好な物性を示した。

【0066】実施例4

テレフタル酸ジメチル3197部、2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル465部、N, N'-ビス(4-エトキシカルボニルフェニル)-ナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボキシジミド186部、1, 4-ブタンジオール1122部、1, 4-シクロヘキサジメタノール(トランス/シス比=70/30)2000部、テトラブチルチタネート4部を反応器に計量し、150℃に昇温した。反応生成メタノールを系外へ留出させながら、210℃まで徐々に昇温し、計2.5時間、エステル交換反応を行った。引続き、漸次昇温、減圧しつつ、最終的に245℃、1 Torrとし、計3時間の重縮合反応を行った。反応終了後のポリエステル樹脂は、ストランドとして水中に抜き出し、カッティングして、ペレットとして回収した。得られたポリエステル樹脂の極限粘度は、0.66であった。また、1, 4-シクロヘキサジメタノール残基と1, 4-ブタンジオール残基のモル比は62mol%/38mol%であった。

【0067】このポリエステル樹脂とPET樹脂(RT543C、日本ユニベットの(株)製)を1/1の重量比で配合し、二軸混練押出機を用いてシリンダー設定温度290℃で混練押し出しペレット化した。得られたポリエステル樹脂の極限粘度は0.68であった。この混練ポリエステル樹脂ペレット1部に対し、14.5部の割合でPET樹脂(RT543C、日本ユニベットの(株)製)を配合し、射出成形機でプリフォームを成形した。このプリフォームを二軸延伸ブロー成形機でブロー成形し、1.5Lのボトルとした。このボトルのヘーズを表1に示す。また適正な予熱時間(60秒)でブロー成形したボトルは、実施例1と同様に良好な物性を示した。

【0068】実施例5

N, N'-ビス(4-エトキシカルボニルフェニル)-ナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボキシジミド186部の代わりに、N, N'-ビス(カルボキシメチル)-ナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボキシジミド126部を用いた以外は、実施例1と同様に操作して、1.5Lのボトルを得た。このボトルのヘーズを、表1に示す。また、適正な予熱時間(60秒)でブロー成形したボトルは、実施例1と同様に良好な物性を示した。

【0069】実施例6

N, N'-ビス(4-エトキシカルボニルフェニル)-

ナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボキシジミド186部の代わりに、N, N'-ビス(11-カルボキシウンデシル)-ナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボキシジミド219部を用いた以外は、実施例4と同様に操作して、1.5Lのボトルを得た。このボトルのヘーズを、表1に示す。また、適正な予熱時間(60秒)でブロー成形したボトルは、実施例1と同様に良好な物性を示した。

【0070】実施例7

原料および触媒の仕込を、テレフタル酸ジメチル2978部、2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル630部、N, N'-ビス(4-エトキシカルボニルフェニル)-ナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボキシジミド252部、1, 4-ブタンジオール1058部、1, 4-シクロヘキサジメタノール(トランス/シス比=70/30)2000部、テトラブチルチタネート4部を反応器に計量した以外は、実施例4と同様に操作して、極限粘度が0.70の重縮合樹脂を得た。また、1, 4-シクロヘキサジメタノール残基と1, 4-ブタンジオール残基のモル比は49mol%/51mol%であった。

【0071】この樹脂を、実施例4と同様に操作して混練押し出しペレット化した。得られたポリエステル樹脂の極限粘度は0.67であった。この樹脂ペレットを130℃で5時間、結晶化および乾燥した後、200℃で20時間、空素流通下固相重合を行った。得られた固相重合樹脂の極限粘度は0.78であった。この混練ポリエステル樹脂ペレット1部に対し、20部の割合でPET樹脂(RT543C、日本ユニベットの(株)製)を配合し、この樹脂を、さらに実施例4と同様に操作して、1.5Lのボトルを得た。このボトルのヘーズを表1に示す。また、適正な予熱時間(60秒)でブロー成形したボトルは、実施例1と同様に良好な物性を示した。

【0072】実施例8

原料および触媒の仕込を、テレフタル酸ジメチル3127部、2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル630部、N, N'-ビス(4-エトキシカルボニルフェニル)-ナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボキシジミド252部、1, 4-ブタンジオール1759部、1, 4-シクロヘキサジメタノール(トランス/シス比=70/30)1500部、テトラブチルチタネート4部を反応器に計量した以外は、実施例1と同様に操作して、極限粘度が0.79の重縮合樹脂を得た。また、1, 4-シクロヘキサジメタノール残基と1, 4-ブタンジオール残基のモル比は40mol%/60mol%であった。

【0073】この樹脂を、押出機のシリンダー設定温度を285℃とした以外は実施例4と同様に操作して混練押し出しペレット化した。得られたポリエステル樹脂の

極限粘度は0.72であった。この樹脂ペレットを130℃で5時間、結晶化および乾燥した後、200℃、17時間、窒素流通下で固相重合を行った。得られた固相重合レジンの極限粘度は0.77であった。この混練ポリエステル樹脂ペレット1部に対し、20部の割合でPET樹脂(RT-543C、日本ユニベツト(株)製)を配合し、この樹脂を、さらに実施例1と同様に操作して、1.5Lのボトルを得た。このボトルのヘーズを表1に示す。また、適正な予熱時間(60秒)でブロー成形したボトルは、実施例1と同様に良好な物性を示した。

【0074】比較例1

原料および触媒の仕込を、テレフタル酸ジメチル379部、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル465部、N,N'-ビス(4-エトキシカルボニルフェニル)-ナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボキシジミド186部、1,4-ブタンジオール2353部、テトラブチルチタネート4部を反応器に計量した以外は、実施例1と同様に操作して、極限粘度が1.12の固相重合樹脂を得た。この樹脂を、さらに実施例1と同様に操作して、1.5Lのボトルを得た。このボトルのヘーズを、表1に示す。60秒以下の短い予熱時間でブロー成形したボトルについては、無色透明および良好な紫外線遮断性を示したが、表1の結果より、実施例と比較して60秒以後のヘーズが著しく上昇した。

【0075】比較例2

原料および触媒の仕込を、テレフタル酸ジメチル367部、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル465部、N,N'-ビス(4-エトキシカルボニルフェニル)-ナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボキシジミド186部、1,4-ブタンジオール2600部、1,4-シクロヘキサジメタノール(トランス/シス比=50/50)500部、テトラブチルチタネート4部を反応器に計量した以外は、実施例1と同様に操作して、極限粘度が1.01の固相重合樹脂を得た。

1,4-シクロヘキサジメタノール残基と1,4-ブタンジオール残基のモル比は17mol%/83mol%であった。この樹脂を、さらに実施例1と同様に操作して、1.5Lのボトルを得た。このボトルのヘーズを、表1に示す。60秒以下の短い予熱時間でブロー成形したボトルについては、無色透明および良好な紫外線遮断性を示したが、表1の結果より、実施例と比較して60秒以後のヘーズが著しく上昇した。

【0076】比較例3

比較例1で得た固相重合樹脂と、PET樹脂(RT-543C、日本ユニベツト(株)製)を1/1の重量比で配合し、二軸混練押出機を用いてシリンドラ設定温度290℃で混練押し出しペレット化した。得られたポリエステル樹脂の極限粘度は0.71であった。この混練ポリエステル樹脂ペレット1部に対し、14.5部の割合でPET樹脂(RT-543C、日本ユニベツト(株)製)をドライブレンドし、実施例4と同様に操作して、1.5Lのボトルを得た。このボトルのヘーズを、表1に示す。60秒以下の短い予熱時間でブロー成形したボトルについては、無色透明および良好な紫外線遮断性を示したが、表1の結果より、実施例と比較して60秒以後のヘーズが著しく上昇した。

【0077】比較例4

ブロー用PET樹脂(RT-543H、日本ユニベツト(株)製)を、他の樹脂をブレンドすること無く、実施例1と同様に操作して、1.5Lのボトルを得た。このボトルのヘーズを、表1に示す。また、適正な予熱時間(60秒)でブロー成形したボトルは、無色透明であり、着色は認められなかった。しかしながら、ボトル胴体部の肉厚350μmの、370nm波長における光線透過率は78%であり、紫外線遮断性は認められなかった。

【0078】

【表1】

| | ボトルヘーズ (%) | | | | |
|-------|----------------|-----|-----|-----|------|
| | プリフォーム加熱時間 (秒) | | | | |
| | 50 | 55 | 60 | 65 | 70 |
| 実施例 1 | 0.7 | 0.7 | 1.2 | 2.1 | 8.6 |
| " 2 | 0.6 | 0.7 | 1.0 | 2.0 | 8.5 |
| " 3 | 0.7 | 0.8 | 1.3 | 2.3 | 9.4 |
| " 4 | 0.6 | 0.6 | 0.8 | 1.8 | 6.8 |
| " 5 | 0.5 | 0.6 | 0.8 | 1.8 | 6.7 |
| " 6 | 0.7 | 0.7 | 0.9 | 2.0 | 7.6 |
| " 7 | 0.6 | 0.7 | 0.9 | 2.0 | 7.5 |
| " 8 | 0.7 | 0.7 | 1.0 | 1.8 | 7.7 |
| 比較例 1 | 0.5 | 0.6 | 0.9 | 4.8 | 19.8 |
| " 2 | 0.6 | 0.7 | 1.0 | 4.5 | 19.7 |
| " 3 | 0.6 | 0.8 | 1.3 | 5.3 | 26.2 |
| " 4 | 0.4 | 0.5 | 0.7 | 1.8 | 6.5 |

【0079】

【発明の効果】本発明のポリエステル樹脂組成物を用いることで、耐熱ボトルのような特殊な成形条件を必要と

する成形体においても生産性を損なうことなく、紫外線遮断性が良く色調も良好な、透明ポリエステル樹脂成形体を得ることができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.³
C 0 8 K 5/3115

識別記号 庁内整理番号
K J Z 7167-4 J

F 1

技術表示箇所